PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51)	Internationale Patentklas	sifikation ⁶ :	_

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/12865

C04B 35/491, H01L 41/187

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05439

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. August 1998 (27.08.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 38 793.4

5. September 1997 (05.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CER-AMTEC AG INNOVATIVE CERAMIC ENGINEERING [DE/DE]; Fabrikstrasse 23 - 29, D-73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELKE, Günter [DE/DE]; Breite Strasse 29, D-91207 Lauf (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE PIEZOELECTRIC CERAMIC

(54) Bezeichnung: HOCHLEISTUNGS-PIEZOKERAMIK

(57) Abstract

The invention relates to piezoelectric ceramic materials with a base consisting of lead zirconate titanate. Said materials are characterised by the excellent heat- and time-stability of the functional characteristics.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt piezoelektrische Keramikmaterialien auf Basis von Bleizirkonattitanat, die sich durch hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM Armenien FI Finnland LT Litauen SK Slowakei AT Österreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Senegal AU Australien GA Gabun LV Lettland SZ Swasiland AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine	
AU Australien GA Gabun LV Lettland SZ Swasiland AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob	
AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob	
BABosnien-HerzegowinaGEGeorgienMDRepublik MoldauTGTogoBBBarbadosGHGhanaMGMadagaskarTJTadschikistanBEBelgienGNGuineaMKDie ehemalige jugoslawischeTMTurkmenistanBFBurkina FasoGRGriechenlandRepublik MazedonienTRTürkeiBGBulgarienHUUngarnMLMaliTTTrinidad und Tob	
BBBarbadosGHGhanaMGMadagaskarTJTadschikistanBEBelgienGNGuineaMKDie ehemalige jugoslawischeTMTurkmenistanBFBurkina FasoGRGriechenlandRepublik MazedonienTRTürkeiBGBulgarienHUUngarnMLMaliTTTrinidad und Tob	
BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob	
BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob	
BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tob	
BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine	ago
BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda	
BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staater	ı von
CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika	
CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan	
CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam	
CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien	
CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe	
CM Kamerun Korea PL Polen	
CN China KR Republik Korea PT Portugal	
CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien	
CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation	
DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan	
DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden	
EE Estland LR Liberia SG Singapur	

-1-

Hochleistungs-Piezokeramik

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, das sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnet.

Für den Einsatz von Piezokeramik für Sensoren, insbesondere in der KFZ-Technik (Klopfsensoren, Drehraten-Sensoren, Rückfahrsensoren) sind Werkstoffe mit hoher piezoelektrischer Aktivität bei hoher thermischer und zeitlicher Stabilität (hohe Curie-Temperatur, geringen Temperaturkoeffizienten und niedrigen Alterungsraten) der funktionellen Kenngrößen erforderlich.

Für die Weiterführung der Entwicklung auf dem Gebiet der Vielschicht-Aktoren werden Piezokeramiken mit großen Deformationsdefekten und hoher Curie-Temperatur benötigt.

Piezokeramische Werkstoffe bestehen seit langem aus Zusammensetzungen auf der Basis der festen Lösungen (Mischkristalle) von Bleizirkonat (PbZr0₃) und Bleititanat (PbTi0₃). Vielfältige Modifikationen des Grundsystems sind durch Substitution und/oder Zusatz von Metallionen in begrenzten Konzentrationen möglich, wenn die betreffenden lonen Voraussetzungen bezüglich Wertigkeit, lonenradius und Charakter der chemischen Bindung erfüllen.

Unter Substitution im ursprünglichen Sinne ist der partielle Ersatz der Ionen Pb²⁺
bzw. Zr⁴⁺ und Ti⁴⁺ durch Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien, wie
Ba²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺ bzw. Sn⁴⁺ zu verstehen. Solche Substitutionen bewirken einerseits
eine Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität, können andererseits aber auch die
thermische Stabilität des piezoelektrischen Zustandes beeinträchtigen.

30 Eine Modifikation der Grundzusammensetzung durch Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit gegenüber den ursprünglichen Ionen führt zu einer weiterge-

-2-

PCT/EP98/05439

henden Diversifizierung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften.

Ionen aus der "Weichmacher"-Gruppe La³+, Bi³+, Sb⁵+, Nb⁵+ wirken im Grundsystem als Donatoren und ergeben Piezokeramiken, die sich durch eine große Dielektrizitätskonstante und eine hohe elektromechanische Aktivität auszeichnen, aber auch durch hohe dielektrische und mechanische Verluste sowie eine Abhängigkeit der spezifischen Kenngrößen von starken elektrischen Feldern und mechanischer Belastungen gekennzeichnet sind.

10

WO 99/12865

Eine Stabilisierung der Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat ergibt die Dotierung mit Ionen aus der "Härter"-Gruppe K⁺, Fe³⁺, Al³⁺: Diese Ionen wirken als Akzeptoren, und in Wechselwirkung mit den Ionen des Grundsystems bewirken sie eine Verringerung der dielektrischen und mechanischen Verluste, führen aber auch zu einer Verringerung von Dielektrizitätskonstante, piezoelektrischer Aktivität und spezifischem elektrischen Widerstand.

Durch gekoppelte Substitution von lonen der Gruppe der "Weichmacher" mit lonen der Gruppe der "Härter" wiederum wird es möglich, die Stabilität von Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat bei Aufrechterhaltung der piezoelektrischen Aktivität und der hohen Dielektrizitätskonstante deutlich zu erhöhen.

Den gestiegenen Anforderungen der praktischen Anwendung von Piezokeramiken versuchte man schließlich durch Multikomponenten-Systeme gerecht zu werden, in denen bleihaltige Ionenkomplexe ("komplexe Verbindungen") mit der allgemeinen Formulierung PbB'_{1-α}B"_α0₃, mit B': 5- bzw. 6-wertige Kationen und B": 2-wertige Kationen, (α = 1/3 oder 1/2 in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations B', teilweise den Ionenkomplex Pb²⁺(Zr⁴⁺, Ti⁴⁺)0₃ ersetzen.

Durch Substitution einer oder mehrerer der komplexen Verbindungen, die auch als sog. Relaxor-Ferroelektrika bekannt sind, entstehen einphasige Mehrkompo-

nenten-Systeme (z. B. als ternäre oder quaternäre feste Lösungen) mit Perowskitstruktur.

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Bleizirkonattitanat-Keramiken führt auch die Substitution von bleifreien Verbindungen mit Perowskitstruktur wie BiFe0₃, KNb0₃, NaNb0₃, Na_{0.5}Bi_{0.5}Ti0₃.

Diese Piezokeramiken gehören zur großen Familie der (keramischen) Ferroelektrika. Als keramische Ferroelektrika sind auch bleifreie Zusammensetzungen, wie (K, Na)Nb0₃, (Sr_{1-x}Ba_x)Nb₂0₆ bekannt.

Insgesamt existiert mit den unterschiedlichsten Modifikationen des Grundsystems der festen Lösungen von Bleizirkonattitanat eine große Zusammensetzungsvielfalt, mit der es in vielen Fällen möglich war, eine jeweils anwendungsgerechte Spezifikation der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften piezoelektrischer Werkstoffe für unterschiedliche Wandlerfunktionen zu realisieren.

Aus [1] Eyraud, L., Eyraud, P., Mathieu, J. C., Claudel, B. "Effect of Simultaneous Heterovalent Substitutions on Both Cationic Sites on the Electrical Conductivitity and Ageing of PZT Type Ceramics" (Ferroelectrics 50(1983)103-1 10), [2] Eyraud, L. Eyraud, P. Claudel, B. "Influence of Simultaneous Heterovalent Substitutions in Both Cationic Sites on the Ferroelectlic Properties of PZT Type Ceramics" (J.Solid State Chem. 53(1984)266-272), [3] Ohenassion, H., Gonnard, P., Troccaz, L., Eyraud, L., Eyraud, P. "Characterisation de la stabilité d'un element piézoélectrique du type PZT sous compression uniaxiale rapide" (Revue Phys. Appl. 18(1983)479-486) und [4] Eyraud, L., Eyraud, P., Bauer, F. "Current Research in the Field of PZT Ceramics and Ferroelectric" (Polymeers Adv. Cer. Mat. 1(1986)3, 223-231) ist die Zusammensetzungsreihe

- 4 -

bekannt.

Die konkreten Zusammensetzungen wurden unkonventionell durch OxalatMischfällung in einem naßchemischen Prozeß präpariert. Ziel dieser Arbeiten war die Herstellung von Zusammensetzungen mit sehr niedriger elektrischer Leitfähigkeit durch Kompensation der Wertigkeit von heterovalenten Substituenten und schließlich in der Stabilisierung der funktionellen Eigenschaften gegenüber größeren mechanischen Belastungen. Die optimale Konzentration der Substituenten wurde durch Trial und Error gefunden, und als beständigste Zusammensetzung bezüglich der mechanischen Belastbarkeit ergab sich die Formulierung mit dem Zr⁴⁺-Gehalt x = 0,53. Charakterisiert werden die Zusammensetzungen in [3] und [4]. Das Stabilitätskriterium für diese Zusammensetzungen war die Beständigkeit bezüglich mechanischer Belastung. Angaben zu Curietemperatur, Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten wurden nicht gemacht. Die optimale Sintertemperatur wurde mit 1230 °C angegeben. Die in diesen Arbeiten zur Herstellung der Verbindungen verwendete naßchemische Präparation ist großtechnisch nur mit beträchtlichem Aufwand umsetzbar.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war, modifizierte Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat mit hoher Depolarisationsfestigkeit bei hohen mechanischen (Stoß-)Belastungen (für Gaszünder) und insbesondere mit geringen Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten der funktionellen Kenngrößen, hoher Curietemperatur (für Sensoren) sowie großem Deformationseffekt (für Aktoren) bereitzustellen. Dabei sollten diese Piezokeramiken über die konventionelle Mischoxid-Route synthetisiert und bei Temperaturen unter 1150 °C gesintert werden können.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat mit den Kennzeichen des 1. oder 2. Anspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

- 5 -

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß beim Bleizirkonattitanat (mit Perowskitstruktur A²⁺B⁴⁺O₃) durch partielle Substitution mit ferroelektrisch aktiven Verbindungen die angestrebte Stabilisierung der Werkstoffe erreicht und gleichzeitig die Verringerung der Sintertemperatur ermöglicht werden kann.

5

Erfindungsgemäß werden dazu die als Modifikationen von Bleizirkonattitanat (Perowskitstruktur A²⁺B⁴⁺0₃) an sich bekannten Erdalkalimetalle Sr²⁺, Ba²⁺, Alkalimetalle K⁺, Na⁺ und Metalle Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺ über bleifreie Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung

10

-
$$A^{2+}B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+}O_3$$

für heterovalente Ionenkombinationen (gegenüber A²+B⁴+O₃) mit Perowskitstruktur und gegebenenfalls in Kombination mit einem Erdalkaliniobat (Ba₁-xSrx)₂Nb₂Oγ (Pyrochlor-Typ) über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut. Gegebenenfalls kann zur Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch mit einem Überschuß von "Weichmacher"-Ionen (Nichtstöchiometrie < 1 Gew.%) gearbeitet werden.

20

Die allgemeine Formulierung der so gebildeten erfindungsgemäßen ternären bzw. quaternären festen Lösungen sind:

$$(1-u)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{2+}(B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+})O_3(+wMe_2^{5+}O_5)$$
 [Typ 1]

25

$$(1-u-v)Pb(Zr_xTi_{1-x})0_3-uA^{1+}B^{5+}0_3-v(Sr_{1-y}Ba_y)_2Nb_20_7$$
 [Typ 2]

Für das Kation A²⁺ im Typ 1 kann zudem eine Kombination der Ionen Sr²⁺ und Ba²⁺ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen Sr_{0,7}Ba_{0,3}, Sr_{0,75}Ba_{0,25} oder Sr_{0,8}Ba_{0,2}, besonders bevorzugt die Kombination Sr_{0,75}Ba_{0,25} stehen, und das Kation A¹⁺ im Typ 2 kann durch K⁺, Na⁺ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen

 $K_{0,4}Na_{0,6}$, $K_{0,45}Na_{0,55}$, $K_{0,5}Na_{0,5}$, $K_{0,55}Na_{0,45}$, $K_{0,6}Na_{0,4}$, besonders bevorzugt durch die Kombination $K_{0,5}Na_{0,5}$ repräsentiert werden.

Die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien vom Typ 1 können erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit komplexen, bleifreien Perowskiten der allgemeinen Zusammensetzung A²⁺B'_{0,25}¹⁺B''_{0,75}⁵⁺O₃ (Verbindung von Erdalkalimetallionen Ba²⁺, Sr²⁺ in Kombinationen von Alkalionen B' = K⁺, Na⁺ mit 5-wertigen Metallionen B''⁵⁺ = Nb, Ta, Sb), wobei

10
$$x = 0,40...0,55$$

 $u = 0...0,10$
 $(w = 0...1 \text{ Gew.\%})$
 $Me^{5+} = Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+} \text{ bedeutet.}$

Der erfindungsgemäße Typ 2 kann erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit Doppeloxiden (Perowskit) der allgemeinen Zusammensetzung A¹⁺B⁵⁺O₃ von Alkalimetallen, vorzugsweise von K⁺ und/oder Na⁺, mit fünfwertigen Metallen, beispielsweise mit den Metallionen Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Sb⁵⁺, vorzugsweise mit Nb⁵⁺, in Kombination mit einem Erdalkaliniobat vom Pyrochlortyp, vorzugsweise mit einem (Ba_{1-x}Sr_x)₂Nb₂O₇, wobei

$$x = 0,40...0,55$$

 $u+v = 0...0,05$
 $y = 0...1,0$ bedeutet.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnen. Dabei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien durch folgende Stabilitätskriterien aus:

- Temperaturkoeffizienten

 $TK_{\epsilon} < 3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$

-7-

 $(-40...+150 \, ^{\circ}C)$ $Tk_k < 1 \cdot 10^{-3}K^{-1}$

- Alterungsraten c_₂ < 1·10⁻²/Dekade

 $c_k < 5 \cdot 10^{-3}/Dekade$

3%

ΔU/U <

5

10

Curietemperatur T_c > 300 ° C

Spannungsänderung bei wiederholter mechan. Belastung
 (Epot = 30 mW_s

= 250 mm Fallhöhe einerKugel von 11,8 g, nach1000 Stößen)

Die erfindungsgemäßen ternären und quaternären festen Lösungen mit heterovalenten Substituenten (lonenkombinationen mit Ladungskompensation) lassen sich als stöchiometrische, einphasige Zusammensetzung über die konventionelle Route der sog. Mischoxidtechnik in Totalsynthese aufbereiten.

Die so hergestellten Keramiken sintern überraschenderweise bei Temperaturen unterhalb 1150 °C, so daß einer Verdampfung von Pb0 weitgehend entgegengewirkt wird.

Mit den erfindungsgemäßen Werkstoffen sind in bestimmten Zusammensetzungsbereichen auch für Multilayer-Aktoren geeignete Werkstoffe mit niedriger Sintertemperatur, großem Dehnungseffekt und hoher Curietemperatur verfügbar.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe zeichnen sich insbesondere durch geringe Alterungsraten und Temperaturkoeffizienten der funktionellen Kenngrößen aus und sind daher für Sensoren besonders geeignet.

- 8 -

Aufgrund ihrer hohen Depolarisationsfestigkeit bei wiederholter mechanischer Stoß-Belastung sind die erfindungsgemäßen Werkstoffe auch für Zündelemente geeignet.

Die stabilisierten erfindungsgemäßen piezokeramischen Werkstoffe mit großer piezoelektiischer Aktivität können vorzugsweise für die Sensorik und Aktorik und in bestimmten Fällen für Zündelemente zum Einsatz kommen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken:

Ternäre feste Lösungen [Tvp 1]

Beispiel 1:

15

Erfindungsgemäß hergestellt wurde folgende Verbindung:

$$0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})0_3-0,02Sr(K_{0,25}Nb_{0,75})0_3$$

- Dazu wurden die Rohstoffe als Metalloxide beziehungsweise -carbonate oder niobate entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung eingewogen und in einem geeigneten Medium in einer Kugelmühle über einen Zeitraum von 10 h gemischt und gemahlen. Anschließend wurde die Mischung getrocknet, bei einer Temperatur von 850 °C kalziniert, feingemahlen, in einem Sprühtrockner granuliert und dann unter einem Druck von 100 MPa zu scheibenförmigen Prüfkörpern verpreßt. Die Prüfkörper wurden danach bei 1120 °C bei einer Haltezeit von 1 h dichtgesintert. Erhalten wurden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm.
- 30 An den so erhaltenen Prüfkörper wurden nach Metallisierung durch Einbrennen einer Silbersiebdruckpaste und Polung mit einer Spannung von 2,5 kV über eine

-9-

Zeit von 5 min bei einer Temperatur von 100 °C die funktionellen Kenngrößen ermittelt. Dazu wurde u.a. folgendes Meßgerät benutzt:

Impedanz Analyser HP 4194 A für die Messung der Kapazität (Dielektrizitätszahl) und der elektromechanischen Kenngröße k_p nach dem Resonator-Meßverfahren im Einklang mit DIN IEC 483.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 1 ergaben sich folgende Meßwerte:

	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{o}$	1989
10	tanδ	0,012
	Tc	347,3 °C
	k_p	0,63
	d_{33}	440 · 10 ⁻¹² m/V
	TK_{ϵ}	2,5 · 10 ⁻³ K ⁻¹
15	Tk_{k}	-5,2 · 10 ⁻⁴ K ⁻¹
	C_{ϵ}	-2,9 ·10 ⁻³ /Dekade
	C _k	1,7 ·10 ⁻³ /Dekade
	Ts	1120 °C

20 Beispiel 2:

5

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:

$$0.98$$
Pb $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})0_3$ - 0.02 Sr $(K_{0.25}Nb_{0.75})0_3$

hergestellt.

25

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 2 ergaben sich folgende Meßwerte:

	$\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{o}$	2220
30	tanδ	0,015
	T_c	331,1 °C

- 10 -

Quaternäre feste Lösungen [Typ 2])

10

5

Beispiel 3:

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:

0,99Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)0₃-0,005($K_{0.5}Na_{0.5}$)Nb0₃-0,005($Sr_{0.75}Ba_{0.25}$)₂Nb₂O₇

hergestellt.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 3 ergaben sich folgende Meßwerte:

 $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{o}$ 1926 20 tanδ 0,0125 347,5 °C Tc 0,64 k_p 452 · 10⁻¹² m/V d_{33} 3,0 · 10⁻³K⁻¹ TK₅ 25 -5,6 ·10⁻⁴K⁻¹ TK_k -6,2 · 10⁻³/Dekade C_{ϵ} 0,7 · 10⁻³/Dekade C_k 1120 °C Ts

- 11 -

Patentansprüche

1. Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, dadurch gekennzeichnet, daß es der allgemeinen Formulierung

 $(1-u)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{2+}(B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+})O_3(+wMe_2^{5+}O_5)$

entspricht, worin

10 A²⁺ für Erdalkalimetallionen, vorzugsweise für Sr²⁺ und/oder Ba²⁺,
B' für Alkalimetall, vorzugsweise für Na und/oder K,
B" und Me für ein 5-wertiges Metall aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, u und w die folgende Bedeutung haben:

x = 0,40...0,55 u = 0...0,10(w = 0...1 Gew.%).

Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, dadurch
 gekennzeichnet, daß es der allgemeinen Formulierung

$$(1-u-v)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{1+}B^{5+}O_3-v(Sr_{1-y}Ba_y)_2Nb_2O_7$$

entspricht, worin

25

 A^{1+} für Alkalimetallionen, vorzugsweise für Na^{+} und/oder K^{+} , B^{5+} für ein 5-wertiges Metallion aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, y, u und v die folgende Bedeutung haben:

x = 0,40...0,55 y = 0...1,0u, v = 0...0,05

3. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Stabilitätskriterien erfüllt:

5	- Temperaturkoeffizienten	TK_{ϵ}	<	3 · 10 ⁻³ K ⁻¹
	(-40+150 °C)	$Tk_{\mathbf{k}}$	<	1 · 10 ⁻³ K ⁻¹
	- Alterungsraten	C_{ϵ}	<	1 ·10 ⁻² /Dekade
		C_k	<	5 · 10 ⁻³ /Dekade
10				
	- Curietemperatur	T。	>	300°C
	- Spannungsänderung bei	ΔU/U	<	3%
	wiederholter mechan.Belastung			
15	(Epot = $30 \text{ mW}_s = 250 \text{ mm}$			
	Fallhöhe einer Kugel von			
	11,8 g, nach 1000 Stößen)			

- 4. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für das Kation A²⁺ eine Kombination der Ionen Sr²⁺ und Ba²⁺ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen Sr_{0,7}Ba_{0,3}, Sr_{0,75}Ba_{0,25} oder Sr_{0,8}Ba_{0,2}, besonders bevorzugt die Kombination Sr_{0,75}Ba_{0,25} steht.
- 5. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation A¹+ durch K⁺, Na⁺ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen K₀,₄Na₀,₅, K₀,₄₅Na₀,₅, K₀,₅sNa₀,₅, K₀,₅sNa₀,₅, K₀,₅sNa₀,₅, k₀,₅sNa₀,₅, k₀,₅sonders bevorzugt durch die Kombination K₀,₅Na₀,₅ repräsentiert wird.

6. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel

10

30

- $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})0_3\text{-}0,02Sr(K_{0,25}Nb_{0,75})0_3 \ oder$
- 0.98Pb $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})0_3$ -0.02Sr $(K_{0.25}Nb_{0.75})0_3$

entspricht.

7. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel

0,99Pb($Zr_{0,52}$ Ti_{0,48}) 0_3 -0,005($K_{0,5}$ Na_{0,5})Nb 0_3 -0,005($Sr_{0,75}$ Ba_{0,25}) $_2$ Nb $_2$ 0 $_7$

entspricht.

- 8. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Bleizirkonattitanat die entsprechenden bleifreien Perowskite der allgemeinen Zusammensetzung A¹⁺B⁵⁺O₃ bzw. A²⁺B'_{0,25}¹⁺B''_{0,75}⁵⁺O₃, gegebenenfalls in Kombination mit den entsprechenden Erdalkaliniobaten vom Pyrochlortyp über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut werden, wobei die Rohstoffe als Metalloxide bzw. -carbonate eingesetzt, nach der Mischoxid-Route verarbeitet und die erhaltenen Grünkörper bei einer Sintertemperatur von < 1150 °C dichtgesintert werden.</p>
- 25 9. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Sensoren.
 - 10. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Aktoren.
 - 11. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Zündelemente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. iional Application No PCT/EP 98/05439

A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/491 H01L41/187				
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	tion and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C04B H01L					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used			
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.		
X	EYRAUD: J. OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 53, 1984, pages 266-272, XP002090047 cited in the application see page 268, column 1 - page 270, column 1; figures 1-4		1-11		
X	EYRAUD: ADVANCED CERAMIC MATERIALS, vol. 1, no. 3, 1986, pages 223-231, XP002090048 cited in the application see page 226, column 1; figure 1; table 1		1-11		
X	EYRAUD: FERROELECTRICS, vol. 50, 1983, pages 103-110, XP002090049 cited in the application see page 105, paragraph 2		1-11		
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.		
° Special ca	tegories of cited documents :				
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention filing date "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or "T" later document published after the international or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone					
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled					
later th		in the art. "&" document member of the same patent			
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report					
1	4 January 1999	25/01/1999			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rilswiik Authorized officer					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fay: (431-70) 340-3016	Luethe, H			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/FP 98/05439

			PCI/EP 98/	705439
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C04B35/491 H01L41/187				
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK		
B. RECHEF	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C04B H01L				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EYRAUD: J. OF SOLID STATE CHEMIST Bd. 53, 1984, Seiten 266-272, XPO in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 268, Spalte 1 - Seite Spalte 1; Abbildungen 1-4	02090047		1-11
X	EYRAUD: ADVANCED CERAMIC MATERIALS, Bd. 1, Nr. 3, 1986, Seiten 223-231, XP002090048 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 226, Spalte 1; Abbildung 1; Tabelle 1		1-11	
Х	EYRAUD: FERROELECTRICS, Bd. 50, 1983, Seiten 103-110, XP002090049 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 105, Absatz 2		1-11	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	Siehe Anhang	g Patentfamilie	
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist mach nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist mach nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist mach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhalt erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Veröffentlichung von besonderer Bedeu				
	4. Januar 1999	25/01/		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fav. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Luethe, H		